

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3801382 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 01 382.7  
㉔ Anmeldetag: 19. 1. 88  
㉕ Offenlegungstag: 3. 8. 89

㉖ Int. Cl. 4:  
**C01 D 1/20**  
B 01 D 53/14  
B 01 D 53/34  
C 01 D 1/28  
C 01 F 11/18  
C 01 F 11/46  
D 01 F 13/00

Behördeneigentum

DE 3801382 A1

㉗ Anmelder:  
Ebner & Co KG Anlagen und Apparate, 6419  
Eiterfeld, DE  
  
㉘ Vertreter:  
Jaeger, K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8035  
Gauting

㉙ Erfinder:  
Ebner, Karl; Ebner, Stefan, 6370 Oberursel, DE

㉚ Verfahren und Anlage zur Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid

Es wird ein Verfahren und eine Anlage zur einfachen, kostengünstigen und umweltschonenden Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid beschrieben, worin in mindestens zwei Fällungsstufen mittels einer Calciumhydroxid-Suspension die Sulfationen der wäßrigen Natriumsulfat-Lösung als schwer lösliches Calciumsulfat ausgefällt und durch Filtration aus der entstandenen Natriumhydroxid-Lösung abgetrennt werden. Diese kann als solche wiederverwendet oder durch Aufkonzentrieren bzw. Einengen weiterverarbeitet werden.

Zur Erhöhung der Reinheit des erfindungsgemäßen gewonnenen Natriumhydroxids kann der Restgehalt an Erdalkalitionen durch eine Carbonatnachfällstufe weiter verringert werden.

DE 3801382 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid.

5 Natriumsulfat fällt in fester Form und in seiner wäßrigen Lösung in der Technik in zahlreichen Prozessen an, z. B. bei der Neutralisation von Schwefelsäure mittels Natriumhydroxid-Lösung oder bei der Absorption von Schwefeloxiden in Natriumhydroxid-Lösungen bei Rauchgas-Entschwefelungsanlagen.

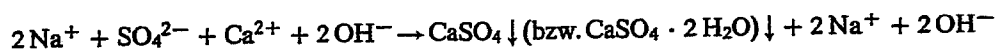
Die Tatsache, daß einerseits die technischen Verwertungsmöglichkeiten für Natriumsulfat begrenzt sind, andererseits Natriumhydroxid eine verhältnismäßig teure Chemikalie darstellt, stellt Anreiz genug dar, nach  
10 einem möglichst unaufwendigen und umweltfreundlichen Prozeß zur Umwandlung des angefallenen Natriumsulfats in Natriumhydroxid zu suchen.

Hierzu will die Erfindung ein einfaches, kostengünstiges und umweltschonendes Verfahren und eine hierfür geeignete Anlage zur Verfügung stellen.

Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, Natriumhydroxid aus Natriumsulfat in einer Reinheit und einer Form zurückzugewinnen, die sich durch die jeweilige Prozeßführung gezielt auf  
15 die jeweiligen Anforderungen einstellen lassen.

Erfindungsgemäß wird dies durch ein Verfahren erreicht, das mindestens folgende Stufen beinhaltet:

20 A) Umsetzen einer wäßrigen Natriumsulfat-Lösung in einer ersten Fällungsstufe unter Rühren mit einer Menge einer Calciumhydroxid-Suspension, die nicht ausreicht zur vollständigen Ausfällung der Sulfat-Ionen als Calciumsulfat nach folgender Gleichung:



25 B) Überführen der entstandenen Calciumsulfat-Suspension zusammen mit der gleichzeitig entstandenen Natriumhydroxid-Lösung in eine nachgeschaltete zweite Fällungsstufe und Versetzen unter Rühren mit einer Menge an Calciumhydroxid-Suspension, die nun zur vollständigen Ausfällung der nach der ersten Fällungsstufe in Lösung gebliebenen Sulfat-Ionen ausreicht.

30 C) Abtrennung des Natriumsulfats durch Filtration, wobei im Filtrat eine nahezu reine Natriumhydroxid-Lösung anfällt.

Diese kann als solche wiederverwendet werden. Alternativ kann in einer nachgeschalteten Stufe durch Abdampfen des Wassers eine höher konzentrierte Natriumhydroxid-Lösung oder festes Natriumhydroxid gewonnen werden.

35 Die Reaktanten werden bevorzugt in konzentrierter Lösung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 10 bis 30 Massen-%) bzw. feststoffreicher Suspension [ $(\text{CaOH})_2$ : 20 bis 40 Massen-%] eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Calciumsulfat-Ausfällung auf  $n$  hintereinander geschaltete Stufen verteilt, wobei  $n$  größer 2 ist und  $n = 5$  einen typischen Wert verkörpert.

40 Dabei dienen die jeweils in der Vorstufe ausgefallenen Calciumsulfat-Kristalle in der nachgeschalteten Fällungsstufe als Kristallisationskeime, wodurch eine sukzessiv mit steigender Stufenzahl anwachsende Kornvergrößerung des Calciumsulfats erreicht wird. Durch diese Maßnahme wird in Stufe C) die Abtrennung des Calciumsulfats durch Filtration wesentlich erleichtert.

Besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Einspeisung der Calciumhydroxid-Suspension so zu regeln, daß jeweils  $1/n$  des zur vollständigen Ausfällung des Sulfats als Calciumsulfat benötigten Calciumhydroxids der  
45 jeweiligen Fällungsstufe zudosiert wird, wobei  $n$  für die Anzahl der Fällungsstufen steht.

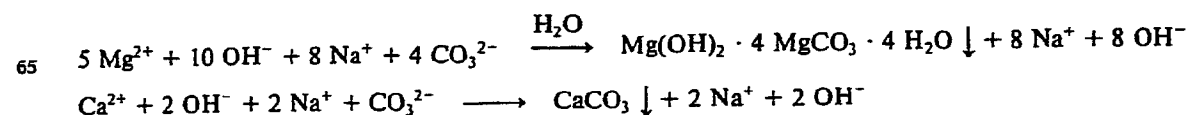
Wenn speziell die Gewinnung des Calciumsulfats in Form des Dihydrats (= Gips) angestrebt wird, ist die Temperatur in den Fällungsstufen zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  zu halten, wobei die Temperaturen in den Stufen unmittelbar vor der Filtration vorzugsweise tiefer als in den Anfangsstufen liegen.

Weiterhin hat es sich als günstig erwiesen, die Gesamtreaktionsdauer der Reaktanten Natriumsulfat und  
50 Calciumhydroxid in den Fällungsstufen zwischen 4 und 6 Stunden zu halten.

Die erfindungsgemäß nach der Abfiltration des Calciumsulfats im Filtrat erhaltene Lösung weist eine Natriumhydroxid-Konzentration zwischen 8 und 15 Massen-% auf.

Die Reinheit dieser Natriumhydroxid-Lösung wird vor allem durch die Reinheit des verwendeten Calciumhydroxids bestimmt. Wird — wie in einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens — die  
55 Calciumhydroxid-Suspension jeweils frisch durch Aufschlännen von gebranntem Kalk (Hauptbestandteil:  $\text{CaO}$ , wichtigster Nebenbestandteil:  $\text{MgO}$ ) in Wasser hergestellt, kann die erhaltene Natriumhydroxid-Lösung noch eine beträchtliche Konzentration an Magnesium-Ionen neben restlichen Calcium-Ionen enthalten.

Falls diese für den vorgesehenen Verwendungszweck des erfindungsgemäß gewonnenen Natriumhydroxids störend sein sollten, können sie in einer nachgeschalteten Fällungsstufe abgetrennt werden durch Versetzen der  
60 Natriumhydroxid-Lösung unter Rühren mit einer vorzugsweise möglichst hoch konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat in Wasser nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Nach Abfiltration des entstandenen Gemisches aus basischem Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat wird im Filtrat eine hochreine Natriumhydroxid-Lösung mit typischen Restkonzentrationen an basischem Magnesiumcarbonat von 160 g/m<sup>3</sup> und an Calciumcarbonat von 15 g/m<sup>3</sup> erhalten.

Diese Natriumhydroxid-Lösung kann sodann als solche eingesetzt werden oder in einer nachgeschalteten Eindampfanlage aufkonzentriert bzw. bis zur Trockne eingeeengt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nun anhand einer zur Durchführung dieses Verfahrens geeigneten Anlage näher erläutert werden.

Dabei zeigt die einzige Figur nur eine der vielen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage, nämlich eine Variante mit 5 Fällungsstufen, als Rührwerksbehälter ausgeführt.

In der Figur bezeichnet 1 einen Rührwerksbehälter, dem über die Rohrleitung 2 vorzugsweise zentrifugenfeuchtes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, über die Rohrleitung 3 die erforderliche Menge H<sub>2</sub>O zugeführt wird, um eine klare zwischen 10 und 30 Massen-%ige Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zu erhalten.

Diese wird über die Rohrleitung 4 dem Rührwerksbehälter 5 der ersten CaSO<sub>4</sub>-Fällungsstufe zugeführt.

Einem weiteren Rührwerksbehälter 6 wird über eine Rohrleitung 7 gebrannter Kalk zugegeben und über die Rohrleitung 8 so viel Wasser eingeleitet, daß bei intensivem Rühren eine Suspension mit einem Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt (Feststoff und Lösung) zwischen 20 und 40 Massen-% entsteht. Aus dem Rührwerksbehälter 6 wird diese Ca(OH)<sub>2</sub>-Suspension über die Rohrleitung 9 den einzelnen Rührwerksbehältern 5, 10–13 der CaSO<sub>4</sub>-Fällungsstufen jeweils über die Dosierventile 16, 17, 21–23 so zugeteilt, daß jeweils etwa 20% der zur vollständigen Ausfällung des CaSO<sub>4</sub> erforderlichen Gesamtmenge an Ca(OH)<sub>2</sub> eingespeist werden.

Die im Rührwerksbehälter 5 entstandene CaSO<sub>4</sub>-Suspension, die noch etwa 80% unumgesetzte SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen enthält, wird mittels einer zur Förderung von Suspensionen geeigneten Pumpe 15 und zugehöriger Rohrleitung 14 in den Rührwerksbehälter 10 transportiert, der die zweite CaSO<sub>4</sub>-Fällungsstufe verkörpert.

Die über das Dosierventil 17 zugeführten 20% der Gesamt-Ca(OH)<sub>2</sub>-Menge bewirken ein weiteres Ausfällen der noch in Lösung befindlichen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen als CaSO<sub>4</sub>, wobei die bereits in der dem Rührwerksbehälter 10 zugeführten Suspension enthaltenen CaSO<sub>4</sub>-Kriställchen als Kristallisationskeime dienen.

In analoger Weise werden den jeweils nachgeschalteten Rührwerksbehältern 11–13 die jeweils in der jeweiligen Vorstufe entstandenen CaSO<sub>4</sub>-Suspensionen über die Pumpen 18–20 samt zugehöriger Rohrleitung zugeführt, wobei sich abermals CaSO<sub>4</sub> bei Zugabe der Ca(OH)<sub>2</sub>-Suspension über die Dosierventile 21–23 bildet.

Nach der letzten Fällungsstufe im Rührwerksbehälter 13 wird die CaSO<sub>4</sub>-Suspension, die praktisch keine unumgesetzten Ca<sup>2+</sup>-Ionen mehr enthält, über die Pumpe 24 mit zugehöriger Rohrleitung auf ein Filter 26 gegeben. Hier wird das Calciumsulfat vorzugsweise in Form des Dihydrats (Gips) über die Rohrleitung 27 abgetrennt, während die entstandene NaOH-Lösung als Filtrat über die Rohrleitung 28 abgeführt wird.

Zur weiteren Reinigung wird die NaOH-Lösung in einen Rührwerksbehälter 30 überführt, dem über eine Rohrleitung 29 eine möglichst hoch konzentrierte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung so zudosiert wird, daß möglichst alle noch in der NaOH-Lösung verbliebenen Erdalkali-Ionen als Carbonate ausgefällt werden.

Die entstandene Suspension wird anschließend mittels der Pumpe 31 und zugehöriger Rohrleitung einem Filter 32 aufgegeben. Das abfiltrierte Erdalkalicarbonat-Gemisch wird über die Rohrleitung 33 ausgetragen, während das Filtrat die reine NaOH-Lösung enthält, die über eine Rohrleitung 34 zur weiteren Verwendung bzw. Aufarbeitung abtransportiert wird.

Wird die vorstehend beschriebene Anlage zur Regenerierung der in einer Rauchgasentschwefelungs-Einrichtung eingesetzten NaOH-Lösung verwendet, wird das durch die Absorption des Schwefeltrioxids gebildete Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch die Auskristallisation (in Form des Dekahydrats) aus der in der Rauchgasentschwefelungs-Einrichtung zirkulierenden NaOH-Lösung vorzugsweise abgetrennt, um nicht unwirtschaftlich große Lösungsvolumina aufarbeiten zu müssen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid, dadurch gekennzeichnet,

daß in  $n$  hintereinandergeschalteten Fällungsstufen eine wäßrige Natriumsulfat-Lösung unter Rühren mit jeweils einer lediglich in der letzten Stufe zur vollständigen Umsetzung der Sulfationen zu Calciumsulfat ausreichenden Menge einer wäßrigen Calciumhydroxid-Suspension versetzt wird und daß nach der letzten Fällungsstufe das Calciumsulfat durch Filtration abgetrennt wird, während im Filtrat das Natriumhydroxid verbleibt, wobei die Anzahl  $n$  der Fällungsstufen gleich oder größer als 2 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Natriumsulfat-Lösung mit einer Konzentration von 10 bis 30 Massen-% Natriumsulfat und eine wäßrige Calciumhydroxid-Suspension mit einer Konzentration von 20 bis 40 Massen-% Calciumhydroxid eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung der Calciumhydroxid-Suspension zu den  $n$  Fällungsstufen derart erfolgt, daß jeweils  $1/n$  der Gesamtmenge zugegeben wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in den  $n$  Fällungsstufen jeweils zwischen 15°C und 30°C gehalten wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtverweilzeit der Natriumsulfat-Lösung in den  $n$  Fällungsstufen zwischen vier und sechs Stunden beträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Filtration vom Calciumsulfat befreite Natriumhydroxid-Lösung in einer Nachfällstufe mit einer Natriumcarbond-Lösung versetzt wird, und die so nachgefällten Erdalkalicarbonate in einer nachfolgenden Filtrationsstufe abgetrennt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Calciumhydroxid-Suspension durch Aufschlämmen von gebranntem Kalk in Wasser frisch hergestellt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfat-Lösung durch Auflösen von festem Natriumsulfatdekahydrat in Wasser hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Abfiltrieren des Calciumsulfates bzw. der Erdalkalicarbonate erhaltene Natriumhydroxid-Lösung bis zur Trockne eingedampft wird.

10. Anlage für das Verfahren zur Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch

- $n$  in Reihe hintereinandergeschaltete Rührwerksbehälter (5, 10, 11, 12, 13), wobei der erste Rührwerksbehälter (5) mit einer Rohrleitung (4) zur Einspeisung der Natriumsulfat-Lösung verbunden ist;
- $n$  Dosierventile (16, 17, 21, 22, 23) zur Steuerung des Calciumhydroxid-Suspensions-Zulaufs über eine Rohrleitung (9);
- $n$  Pumpen (15, 18, 19, 20, 24) mit dazugehörigen Rohrleitungen zum Weitertransport der Suspensionen von einem Rührwerksbehälter zur nachgeschalteten nächsten Stufe;
- ein Filter (26) zur Abtrennung des Calciumsulfats, das über eine Rohrleitung (27) ausgetragen wird, während die im Filtrat verbleibende Natriumhydroxid-Lösung über eine Rohrleitung (28) abgeführt wird.

11. Anlage nach Anspruch 10 für das Verfahren zur Umwandlung von Natriumsulfat in Natriumhydroxid nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch

- einen Rührwerksbehälter (30), dem die Natriumhydroxid-Lösung über eine Rohrleitung (28) und eine Natriumcarbonat-Lösung über eine Rohrleitung (29) zugeführt werden zur Ausfällung der restlichen Erdalkali-Ionen als Erdalkalicarbonate;
- eine Pumpe (31) mit zugehörigen Rohrleitungen zur Förderung der entstandenen Erdalkalicarbonat-Suspension;
- ein Filter (32) zur Abtrennung der Erdalkalicarbonate, die über eine Rohrleitung (33) ausgetragen werden, während die im Filtrat verbleibende Natriumhydroxid-Lösung über eine Rohrleitung (34) abgeführt wird.

12. Anlage nach Anspruch 10 oder 11 für das Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch

- einen Rührwerksbehälter (6) zur Herstellung der Calciumhydroxid-Suspension, dem über eine Rohrleitung (7) Calciumoxid und über eine Rohrleitung (8) Wasser zugeführt werden, wobei die Calciumhydroxid-Suspension über eine Rohrleitung (9) zu den  $n$  Rührwerksbehältern (5, 10, 11, 12, 13) abgezogen wird.

13. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12 für das Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch

- einen Rührwerksbehälter (1) zur Herstellung der Natriumsulfat-Lösung, dem über eine Aufgabestrecke (2) festes Natriumsulfat und über eine Rohrleitung (8) Wasser zugeführt werden, wobei die im Rührwerksbehälter (1) hergestellte Natriumsulfat-Lösung über eine Rohrleitung (4) zum ersten Rührwerksbehälter (5) abgeführt wird.

14. Verwendung des Verfahrens bzw. der Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Regenerierung des Natriumhydroxids aus dem aus schwefelsauren Spinnbädern anfallenden Natriumsulfat.

15. Verwendung des Verfahrens bzw. der Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Regenerierung der in einer Rauchgas-Entschwefelungsanlage zur Absorption des Schwefeltrioxids eingesetzten Natriumhydroxid-Lösung.

- Leerseite -

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

38 01 382  
C 01 D 1/20  
19. Januar 1988  
3. August 1989

1/1

13\*

3801382

